

特開平5-6840

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 G 9/04	3 0 4	7924-5E		
C 23 C 22/05		8417-4K		
H 01 G 9/04	3 4 0	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全8頁)

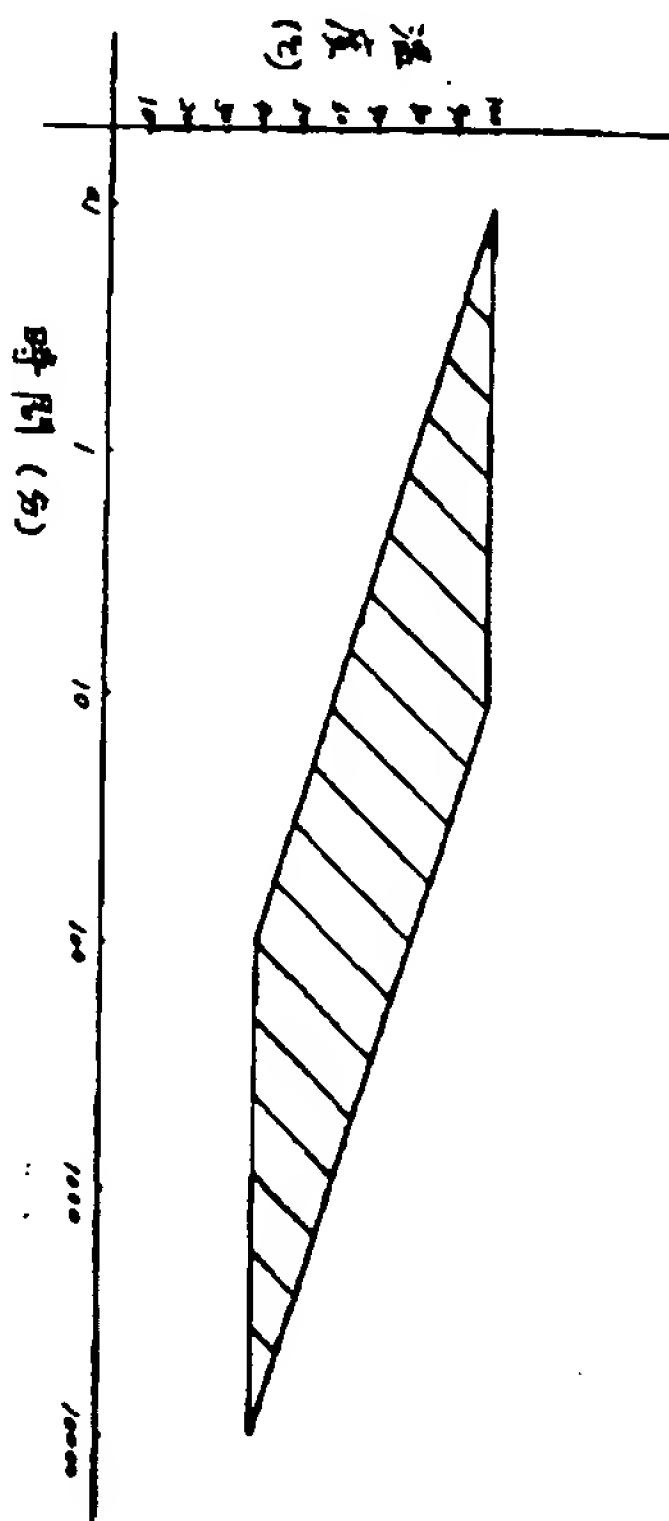
(21)出願番号	特願平3-183342	(71)出願人	000231626 日本製箔株式会社 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号
(22)出願日	平成3年(1991)6月27日	(72)発明者	八木 啓介 滋賀県草津市山寺町笛谷61-8 日本製箔株式会社滋賀工場内
		(74)代理人	弁理士 奥村 茂樹

(54)【発明の名称】電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 静電容量の高い電解コンデンサ用陰極箔を得るのに適した、電解コンデンサ陰極用アルミニウム箔を提供する。

【構成】 この電解コンデンサ陰極用アルミニウム箔は、その表面に酸化皮膜が形成されている。この酸化皮膜の相対水和率は、5~50%である。このような電解コンデンサ陰極用アルミニウム箔は、以下の如き方法によって得ることができる。Al純度99重量%以上のアルミニウム合金箔を、一定温度の温水に、一定時間浸漬処理することによって得られる。なお、この際の温度-時間条件は、図1の斜線で示す範囲内とする。また、Al純度99重量%以上のアルミニウム合金箔を、一定の温度のトリエタノールアミン水溶液に、一定時間浸漬処理することによって得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に酸化皮膜が形成されてなり、且つ該酸化皮膜の相対水和率が5~50%であることを特徴とする電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔。

【請求項2】 Al純度99重量%以上のアルミニウム合金箔を、温度40~100℃の水を使用し、且つこの水に時間0.1~10000分浸漬処理するという条件であって、図1の斜線で示す範囲内の温度-時間条件で処理することを特徴とする電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法。

【請求項3】 Al純度99重量%以上のアルミニウム合金箔を、温度30~100℃のトリエタノールアミン水溶液を使用し、且つこの水溶液に時間0.1~10000分浸漬処理するという条件であって、図2の斜線で示す範囲内の温度-時間条件で処理することを特徴とする電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エッチング特性の良好な、電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般的に、電解コンデンサ用陰極箔は、以下の如き方法で製造されている。即ち、比較的高純度のアルミニウム合金箔をエッチングし、アルミニウム合金箔の表面にエッティングピット（微細孔）を生成させるというものである。このエッティングピットの生成により、アルミニウム合金箔の表面積が拡大し、静電容量が増大するのである。

【0003】 従来より、電解コンデンサ用陰極箔の静電容量を増大させるため、アルミニウム合金箔の合金組成の検討が種々行なわれている。即ち、エッティング時において、微細なエッティングピットが均一な分布で多数生成するように、アルミニウム合金箔の合金組成を検討することが行なわれているのである。

【0004】

【発明を解決しようとする課題】 本発明者が、アルミニウム合金箔のエッティング特性を種々検討されていたところ、合金組成だけではなく、他の要因によってもエッティング特性は変化するのではないかという疑問を持った。そこで、この他の要因を見出すべく、種々研究を行なった結果、アルミニウム合金箔の表面に存在する酸化皮膜の状態が、エッティング特性に影響を与えていたことが判明した。そして、酸化皮膜の状態を種々変化させて、エッティング特性を調べ、どのようにすればエッティング特性が向上するかを見出して、本発明に到達したのである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、表面に酸化皮膜が形成されてなり、且つ該酸化皮膜の相対水和率が5~50%であることを特徴とする電解コンデンサ陰

極用アルミニウム合金箔、及びその製造方法に関するものである。

【0006】 本発明に係るアルミニウム合金箔のAl純度は、従来、電解コンデンサ陰極用に使用されている程度の純度でよいが、一般的にはAl純度が99重量%以上であるのが、好ましい。また、アルミニウム合金箔中には、Siが0.010~0.050重量%程度、Feが0.010~0.050重量%程度、Cuが0.002重量%以下、Mgが0.005~0.015重量%程度、Znが0.005~0.015重量%程度、含有されているのが好ましい。また、TiやNiが含有されていてもよい。このようなアルミニウム合金箔は、所定の合金組成のアルミニウム鉄塊を得、このアルミニウム鉄塊を面削し、更に均質化処理、熱間圧延、冷間圧延を施して得ることができる。

【0007】 本発明に係るアルミニウム合金箔の表面には、酸化皮膜が形成されている。酸化皮膜はアルミニウム元素(Al)に酸素(O)が結合したものである。そして、この酸化皮膜中において、水(H₂O)が水素結合あるいはイオン結合等によってアルミニウム元素に結合して、水和状態となっている。本発明においては、この水和状態が重要であり、酸化皮膜中における相対水和率が5~50%となっている。相対水和率が5%未満であると、エッティング時において、多数のエッティングピットが生成しにくく、不均一に且つ疎な状態でエッティングピットが生成するため、アルミニウム合金箔の表面積の拡大が図れず、高静電容量の電解コンデンサ用陰極箔が得られないので、好ましくない。また、相対水和率が50%を超えると、エッティングピットが密に生成して、エッティングピット同士が合体し、微細なエッティングピットが消失する。従って、粗大孔が生成しやすくなり、アルミニウム合金箔の表面積の拡大が図れず、静電容量が低下するので、好ましくない。

【0008】 本発明で言う相対水和率とは、以下の方法で測定されるものである。即ち、アルミニウム合金箔の表面のESCA分析において、乾燥空气中で300℃×1時間熱処理したものに基準として、図3に示すようにO_{1s}スペクトルを二つに分離し、Al-Oによるスペクトル（アルミニウム元素と酸素との結合によるスペクトル）の積分強度をA₁とし、Al-OHによるスペクトル（アルミニウム元素と水との結合によるスペクトル）の積分強度をA₂として、次式で算出されるものである。相対水和率(%) = [A₁ / (A₁ + A₂)] × 100である。

【0009】 以上の如き、一定の相対水和率を持つ酸化皮膜を生成させるには、次のような方法を採用するのが好ましい。例えば、Al純度99重量%以上のアルミニウム合金箔を、温水中に一定時間浸漬して、アルミニウム合金箔表面に、一定の相対水和率を持つ酸化皮膜を生成させる方法である。この際の温水条件及び浸漬時間の条件は、次のとおりである。即ち、温度40~100℃の水を用い、且つこの水に時間0.1~10000分浸漬処理するとい

う条件であって、図1の斜線で示す範囲内の温度-時間条件で処理するのである。この範囲よりも、温度が低かったり、或いは浸漬時間が短かったりすると、相対水和率が5%未満になる傾向が生じる。また、この範囲よりも温度が高かったり、或いは浸漬時間が長かったりすると、相対水和率が50%を超える傾向が生じる。なお、図1は、横軸が時間(分)であって、対数目盛りで目盛られており、縦軸は温度(℃)であって、普通目盛りで目盛られている。

【0010】また、Al純度99重量%以上のアルミニウム合金箔を、一定温度のトリエタノールアミン水溶液中に一定時間浸漬して、アルミニウム合金箔表面に、一定の相対水和率を持つ酸化皮膜を生成させる方法も好ましい。この際の水溶液の温度条件及び浸漬時間の条件は、次のとおりである。即ち、温度30~100℃のトリエタノールアミン水溶液を使用し、且つこの水溶液に時間0.1~10000分浸漬処理するという条件であって、図2の斜線で示す範囲内の温度-時間条件で処理するのである。この範囲よりも、温度が低かったり、或いは浸漬時間が短かったりすると、相対水和率が5%未満になる傾向が生じる。また、この範囲よりも温度が高かったり、或いは浸漬時間が長かったりすると、相対水和率が50%を超える傾向が生じる。使用するトリエタノールアミン水溶液の濃度は、任意に決定しうる事項であるが、一般的には0.1~10重量%程度が好ましい。なお、図2も、横軸が時間(分)であって、対数目盛りで各時間が目盛られており、縦軸は温度(℃)であって、普通目盛りで目盛られている。

【0011】また、これら的方法以外に、所定のAl純度のアルミニウム合金箔に蒸気を吹き付ける方法や高温多湿雰囲気中に暴露する等の処理方法を採用することもで

きる。なお、上記した種々の製造方法において使用するアルミニウム合金箔は、前記したようにAl純度が99重量%以上であるのが好ましい。Al純度が99重量%未満になると、粗大な金属間化合物が箔中に多くなり、本発明の方法によても、良好なエッチング特性を持つアルミニウム合金箔が得られにくくなる傾向が生じる。

【0012】

【実施例】実施例1~8及び比較例1~8

Al99.91重量%、Si0.030重量%、Fe0.031重量%、Cu0.0

10 01重量%、Mg0.010重量%、Zn0.009重量%、Ti0.000重量%、Ni0.000重量%の合金組成を持つアルミニウム鋳塊(厚さ400mm)を準備した。このアルミニウム鋳塊を面削した後、温度520℃で25時間の条件で均質化処理を行なった。その後、熱間圧延を施して、厚さ3mmのアルミニウム板を作成し、更に冷間圧延を施して、厚さ0.05mmのアルミニウム合金箔を得た。

【0013】このアルミニウム合金箔を表1に示す温度の温水に、表1に示す時間浸漬して、電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔を得た。この電解コンデンサ陰

20 極用アルミニウム合金箔の表面を形成している酸化皮膜の相対水和率は、表1に示すとおりであった。また、この電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔に、以下に示すエッチング処理をした後、30℃の8.0重量%硝酸溶液中で120Hzの直列等価回路でLCRメーターを用いて、静電容量を測定したところ、表1に示すとおりであった。エッチング処理の条件は、30℃の2.8重量%塩酸+7.5重量%塩化アルミニウム(6水和物)+0.1重量%磷酸(2水和物)水溶液中で、10Hzの矩形波交流を用いて、0.2A/cm²で210秒間処理した。

30 【0014】

【表1】

		温水浸漬条件		相対水和率 (%)	静電容量 (μ F/cm ²)
		温度(°C)	時間(分)		
実施例	1	95	0.2	7.3	245
	2	95	1	21.6	275
	3	95	10	45.8	250
	4	70	10	9.5	251
	5	70	100	42.1	265
	6	40	100	8.5	249
	7	40	1000	25.5	272
	8	40	10000	48.2	253
比較例	1	95	0.1	4.2	231
	2	95	30	68.0	219
	3	70	1	4.1	228
	4	70	1000	10.4	220
	5	40	30	3.9	230
	6	40	20000	62.2	215
	7	20	1000	4.3	229
	8	浸漬処理無し		3.8	230

以上の結果より明かなるとおり、実施例に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔は、比較例に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔に比べて、静電容量を高くすることができる。

【0015】実施例11~18及び比較例11~18

実施例1で使用したアルミニウム合金箔を表2に示す温度のエタノールアミン水溶液(濃度1重量%)に、表2に示す時間浸漬して、電解コンデンサ陰極用アルミニウ

ム合金箔を得た。この電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の表面を形成している酸化皮膜の相対水和率は、表2に示すとおりであった。また、この電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔に、実施例1で処理したのと同様のエッチング処理をした後、実施例1と同様の方法で静電容量を測定したところ、表2に示すとおりであった。

【表2】

		1タノルアミン水溶液浸漬条件		相対水和率 (%)	静電容量 (μ F/cm ²)
		温度(°C)			
実施例	11	95	0.2	9.2	249
	12	95	1	30.1	270
	13	95	3	47.8	245
	14	60	10	12.5	251
	15	60	100	38.4	256
	16	30	100	7.9	248
	17	30	1000	32.2	267
	18	30	10000	46.0	253
比較例	11	95	0.1	3.9	232
	12	95	10	59.1	219
	13	60	1	4.3	229
	14	60	1000	62.3	215
	15	30	10	4.5	230
	16	30	20000	68.7	220
	17	20	1000	4.1	227
	18	浸漬処理無し		3.8	230

以上の結果より明かなとおり、実施例に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔は、比較例に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔に比べて、静電容量を高くすることができる。

【0016】

【発明の効果】本発明に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔は、その表面に一定の相対水和率を持つ酸化皮膜が形成されているので、それをエッチング処理すれば、静電容量の高い電解コンデンサ用陰極箔を得ることができるという効果を奏する。また、本発明に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法は、温水に一定時間アルミニウム合金箔を浸漬する、或いはエタノールアミン水溶液中に一定時間アルミニウム合金箔を浸漬するという簡単で且つ効率的な方法であり、これによりアルミニウム合金箔表面に一定の相対水

30 和率を持つ酸化皮膜を形成することができる。即ち、本発明に係る方法を採用すれば、合理的に、静電容量の高い電解コンデンサ用陰極箔を得るためにアルミニウム合金箔を得ることができるという効果を奏する。

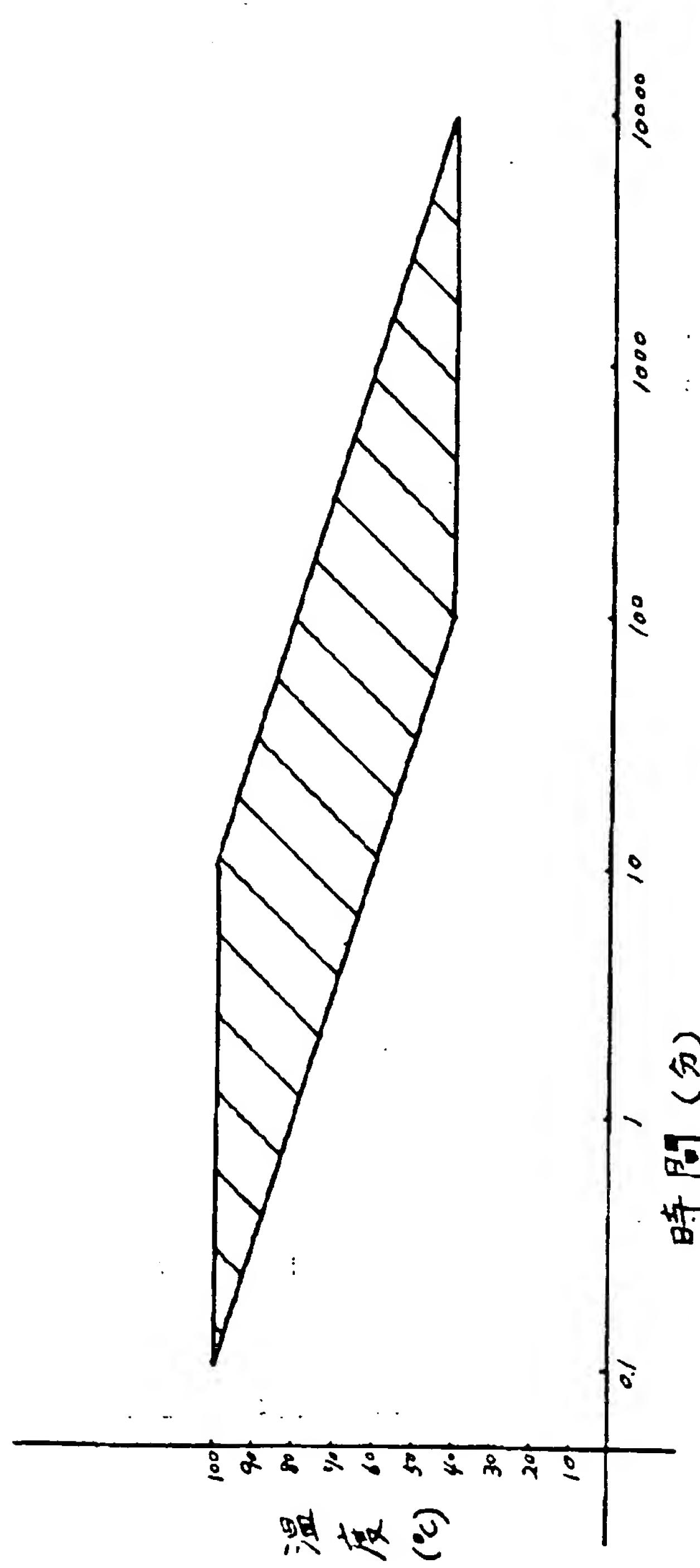
【図面の簡単な説明】

【図1】請求項2記載の電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法を使用する際における、温水の温度と浸漬時間の条件を示したものである。

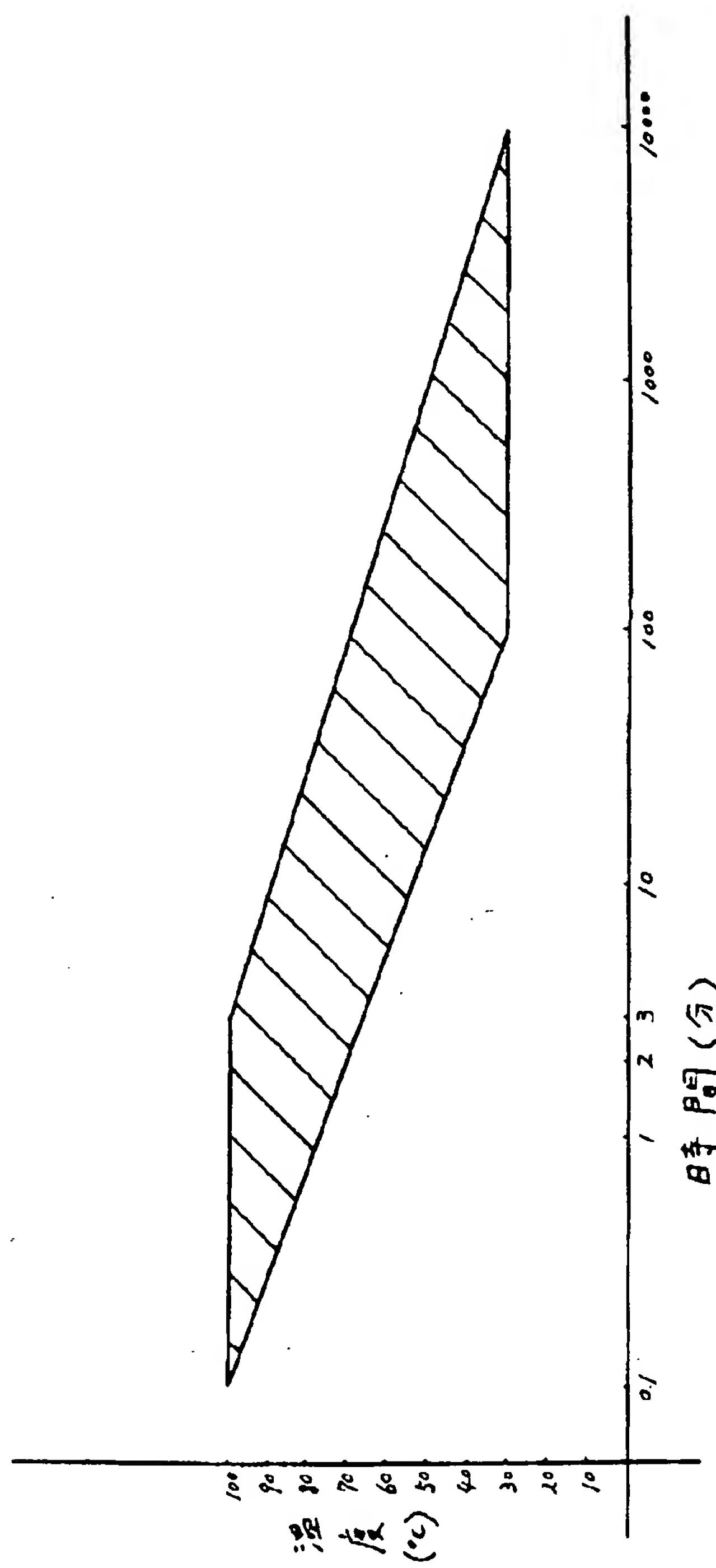
【図2】請求項3記載の電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法を使用する際における、エタノールアミン水溶液の温度と浸漬時間の条件を示したものである。

【図3】O_{1s}スペクトルを示したものであり、Al-Oによるスペクトルの積分強度をA₁とし、Al-OHによるスペクトルの積分強度をA₂として、示したものである。

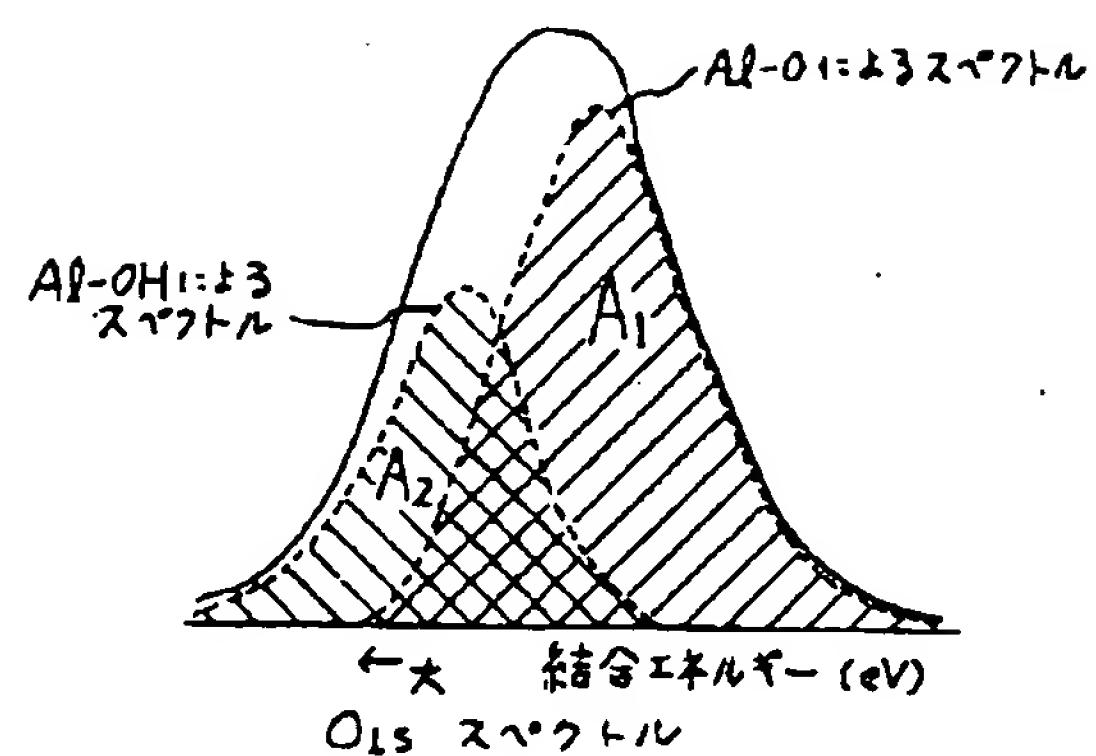
【図1】



【図2】



【図3】



M

(54) ALUMINUM ALLOY FOIL FOR ELECTROLYTIC-CAPACITOR CATHODE
USE AND ITS MANUFACTURE

(11) 5-6840 (A) (43) 14.1.1993 (19) JP

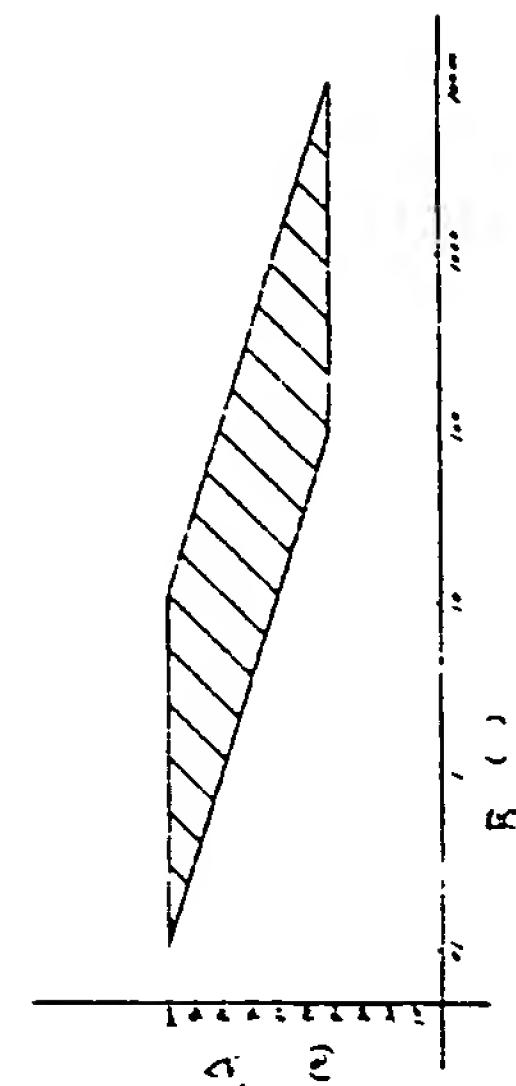
(21) Appl. No. 3-183342 (22) 27.6.1991

(71) NIPPON FOIL MFG CO LTD (72) KEISUKE YAGI

(51) Int. Cl³. H01G9/04, C23C22/05, H01G9/04

PURPOSE: To provide an aluminum foil, for electrolytic-capacitor cathode use, wherein it is suitable for obtaining a cathode foil for an electrolytic capacitor whose electrostatic capacity is high.

CONSTITUTION: An oxide film is formed on the surface of an aluminum foil for electrolytic-capacitor cathode use. The relative hydration rate of the oxide film is set at 5 to 50%. The aluminum foil for electrolytic-capacitor cathode use can be obtained by the following method: an aluminum alloy foil whose Al purity is at 99wt.% or higher is immersion-treated for a definite time in warm water at a definite temperature. The temperature-time condition at this time is set within a range indicated by slanted lines in the figure. The aluminum foil can be obtained also by the following method: an aluminum alloy foil whose Al purity is at 99wt.% or higher is immersion-treated for a definite time in a triethanolamine aqueous solution at a definite temperature.



A: temperature (°C), B: time (min)